



02-23-06

IFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: SHIBUYA et al. Docket No.: 372106-00102 (337559)  
Serial No.: 10/616,731 Art Unit: 1712  
Filed: July 10, 2003 Examiner: Moore, Margaret G.  
For: **SILICA-BASED ORGANIC FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME,  
AND BASE MATERIAL COMPRISING ORGANIC FILM**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

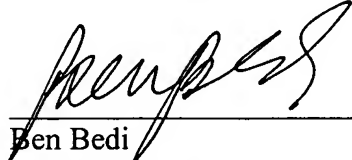
**TRANSMITTAL FOR SUBMISSION OF  
FOREIGN PRIORITY DOCUMENTS UNDER 37 CFR 1.55**

- ☒ Transmitted herewith are the following documents for the above-referenced application:
- ☒ Certified copies of the following foreign patent applications:
- ☒ JP 2002-204625 filed July 12, 2002; and
- ☒ JP 2003-152711 filed May 29, 2003.

The Commissioner is authorized to charge any required fees or credit any overpayment associated with this filing to Deposit Account 50-2778.

Respectfully submitted,

Dated: February 21, 2006

  
Ben Bedi  
Reg. No. 39,904

DECHERT LLP  
Customer No. 37509  
Tel: 650.813.4800

**CERTIFICATE OF MAILING (37 CFR 1.10(a))**

CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL" - Rule 10: I hereby certify that this correspondence is being deposited on February 21, 2006 with the U.S. Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" under 37 CFR 1.10 as EL 989 610 583 US addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA, 22313-1450

Date: February 21, 2006

  
Yvette Ytorralde-Owen

OSP14389~1439/①  
US

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-204625

[ST.10/C]:

[JP2002-204625]

出 願 人

Applicant(s):

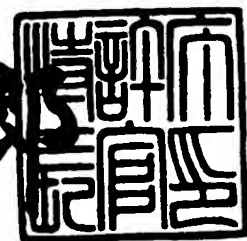
東京応化工業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一



【書類名】 特許願

【整理番号】 J95692A1

【提出日】 平成14年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明の名称】 シリカ系有機被膜とその製造方法、および該被膜を備えた基材

【請求項の数】 27

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 渋谷 達彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 藤井 恭

【特許出願人】

    【識別番号】 000220239

    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100106909

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

    【識別番号】 100064908

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

    【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

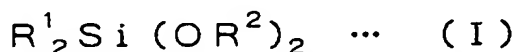
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ系有機被膜とその製造方法、および該被膜を備えた基材

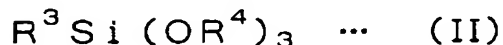
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表される化合物および下記一般式 (II) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を酸素濃度 1 0 0 0 p p m 以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成することを特徴とするシリカ系有機被膜の製造方法。

【化 1】



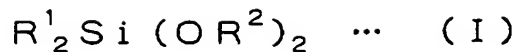
(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。)



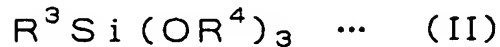
(式中、 $R^3$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。)

【請求項 2】 下記一般式 (I) で表される化合物および一般式 (II) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物と、下記一般式 (III) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 2 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を酸素濃度 1 0 0 0 p p m 以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成することを特徴とするシリカ系有機被膜の製造方法。

## 【化 2】



(式中、 $R^1$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^3$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^5$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

【請求項 3】前記第 1 のアルコキシシラン化合物と前記第 2 のアルコキシシラン化合物とのモル比が、第 1 のアルコキシシラン化合物：第 2 のアルコキシシラン化合物＝1：2～4：1であることを特徴とする請求項 2 記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 4】前記被膜中の炭素含有量が 6～18 原子量％であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 5】前記被膜中の有機基含有比が 0.01 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 6】前記被膜の、濃度 0.5 質量％のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが 60 オングストローム／分以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 7】前記焼成を行う際の焼成温度が 600℃以上 750℃以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 8】使用するアルコキシシラン化合物の合計量の 1 モル当たり 2～10 モルの水を加えて前記加水分解処理を行うことを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 9】前記反応生成物がシロキサンオリゴマーであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 10】前記シロキサンオリゴマーの重量平均分子量が 1 0 0 0～4 0 0 0 の範囲内であることを特徴とする請求項 9 記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 11】前記第 1 のアルコキシシラン化合物として前記 R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> がメチル基である化合物を用いることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 12】前記焼成を不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 13】前記不活性ガスが窒素ガスであることを特徴とする請求項 12 記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 14】前記塗膜を形成した後、該塗膜を 5 0～1 0 0℃で 3 0～9 0 秒間加熱する第 1 の乾燥工程と、該第 1 の乾燥工程の後、1 3 0～1 7 0℃で 3 0～9 0 秒間加熱する第 2 の乾燥工程と、該第 2 の乾燥工程の後、1 9 0～2 2 0℃で 3 0～9 0 秒間加熱する第 3 の乾燥工程を行った後、前記焼成を行うことを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜の製造方法。

【請求項 15】請求項 1～14 のいずれかに記載の製造方法で得られるシリカ系有機被膜。

【請求項 16】ポリオルガノシロキサンからなる被膜であって、濃度 0. 5 質量%のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが 6 0 オングストローム/分以下であることを特徴とするシリカ系有機被膜。

【請求項 17】前記被膜中の有機基含有比が 0. 0 1 以上であることを特徴とする請求項 16 記載のシリカ系有機被膜。

【請求項 18】炭素含有量が 6～1 8 原子量%であることを特徴とする請求項 16 または 17 のいずれかに記載のシリカ系有機被膜。

【請求項 19】基板上に、耐熱温度が 6 0 0℃以上の第 1 の配線パターンが設けられており、該第 1 の配線パターンが請求項 15～18 のいずれかに記載

のシリカ系有機被膜で覆われていることを特徴とする基材。

【請求項 2 0】 前記第 1 の配線パターンが多結晶シリコンからなることを特徴とする請求項 1 9 記載の基材。

【請求項 2 1】 前記第 1 の配線パターンと前記シリカ系有機被膜との間に、化学気相法により形成された中間層が形成されていることを特徴とする請求項 1 9 記載の基材。

【請求項 2 2】 前記中間層における配線間距離が 0. 2 5  $\mu$  m 以下であることを特徴とする請求項 2 1 記載の基材。

【請求項 2 3】 前記中間層が窒化ケイ素からなることを特徴とする請求項 2 1 または 2 2 記載の基材。

【請求項 2 4】 前記シリカ系有機被膜および前記中間層を貫通するコンタクトホールが設けられ、該コンタクトホール内に導電性材料が充填されていることを特徴とする請求項 2 1 ～ 2 3 のいずれかに記載の基材。

【請求項 2 5】 前記導電性材料がタングステンであることを特徴とする請求項 2 4 記載の基材。

【請求項 2 6】 前記シリカ系有機被膜よりも上層に、耐熱温度が 4 0 0 ～ 5 0 0  $^{\circ}$ C の第 2 の配線パターンが設けられていることを特徴とする請求項 1 9 ～ 2 5 のいずれかに記載の基材。

【請求項 2 7】 前記第 2 の配線パターンがアルミニウムからなることを特徴とする請求項 2 6 記載の基材。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明はシリカ系有機被膜とその製造方法、および該被膜を備えた基材に関する。

##### 【0 0 0 2】

#### 【従来の技術】

従来より、半導体素子や液晶素子の基材製造において、平坦化膜、層間絶縁膜、パッシベーション膜等として、SOG (spin-on-glass) が知ら



れている。SOGとは、一般的に、ケイ素化合物を有機溶剤に溶解した溶液（以下SOG溶液ということもある）、およびこのSOG溶液を塗布して加熱処理することによって形成された $\text{SiO}_2$ を主成分とする膜（以下SOG被膜ということもある）の総称として用いられる。

#### 【0003】

化学気相成長法（以下、CVD法ということもある）により形成されるシリカ系被膜は、配線パターンに対してコンフォーマルに形成されるので、膜形成後に、その表面を平坦にするために950～1100℃程度の高温でリフローさせる必要があるのに対して、SOG被膜は、塗布液を塗布して、前記リフロー温度よりも低い温度で焼成することによって被膜を形成することができ、被膜表面の平坦性にも優れている。

SOG被膜には、メチル基などの有機基Rがケイ素原子に結合したR-Si基を有するオルガノシロキサン単位を含む有機SOG被膜（例えば、特公平8-3074号公報）と、このような有機基を持たない、シロキサン単位およびH-Si基を含むシロキサン単位のいずれか一方のみまたは両方からなる無機SOG被膜が知られている（例えば特許第2739902号公報、特許第3228714号公報）。

#### 【0004】

半導体素子や液晶素子の基材製造において、SOG被膜は、例えばアルミニウム配線などの耐熱温度が400～500℃程度の配線パターン上に設けられる層間絶縁膜等として用いられる場合（以下、低温プロセスという）と、例えば多結晶シリコンなど耐熱温度が600℃以上の配線パターン上に設けられる層間絶縁膜等として用いられる場合（以下、高温プロセスという）がある（特開平10-313002号公報、特に段落番号【0002】～【0007】）。

#### 【0005】

そして、従来、有機SOG被膜は600℃以上の加熱温度でその有機基が分解されてしまうことから、高温プロセスでは用いられず、低温プロセスでのみ用いられていた。

一方、前記特開平10-313002号公報や特許第3228714号公報に

記載されている無機SOG被膜は、低温プロセスおよび高温プロセスの両方に適用可能であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年では半導体デバイスの微細化が一段と進み、ゲート長が0.18  $\mu\text{m}$ 以下のデバイスにおいては、もはや無機SOG被膜では対応できなくなっている。具体的には、加熱焼成時にクラックが発生し易いという問題があるほか、この被膜を貫通してコンタクトホールを形成した後、コンタクトホール内をフッ化水素酸で洗浄すると、コンタクトホールの内壁をなす無機SOG被膜が基板に対して水平方向にエッチングされる、いわゆるサイドエッチングが生じるという問題があった。このようなサイドエッチングは、無機SOG被膜の底部、すなわち被膜の厚さ方向の基板側で生じ易い。

【0007】

特に、次世代デバイスにおいては、例えば、CVD法により形成された膜で覆われた状態での配線間距離が0.25  $\mu\text{m}$ 以下、深さ（段差）が0.4  $\mu\text{m}$ 以上というような微細な凹部を有する基板が用いられるが、このような基板の微小な配線間スペースをボイドの発生無く埋めることが要求されるほか、配線間の凹部を埋めて平坦化した被膜にサイドエッチングが生じると配線間が短絡してしまうので、フッ化水素酸に対するエッチングレートをより小さくしてサイドエッチングを防止することが重要になってきている。

【0008】

なお、従来の有機SOG被膜のフッ化水素酸によるエッチングレートは、100オングストローム／分より大きいものであったし、上記した無機SOG被膜の同エッチングレートも同程度であった。

【0009】

したがって、本発明の目的は、高温プロセスに適用されるSOG被膜として使用可能なシリカ系有機被膜およびその製造方法を提供することにある、好ましくはフッ化水素酸によるエッチングレートが低減されたシリカ系有機被膜およびその製造方法を提供することにある。

また本発明の他の目的は、かかる被膜を備えた基材を提供することにある。

【0010】

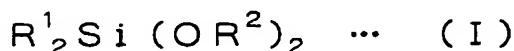
【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために本発明のシリカ系有機被膜の製造方法は、下記一般式（I）で表される化合物および下記一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上からなる第1のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成することを特徴とする。

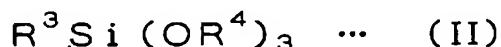
ここで、本明細書における「ppm」は特に断りのない限り質量基準である。

【0011】

【化3】



（式中、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。）



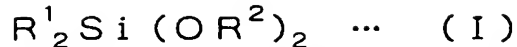
（式中、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基を示す。）

【0012】

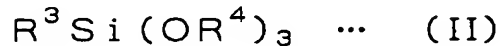
また前記課題は、下記一般式（I）で表される化合物および一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上からなる第1のアルコキシシラン化合物と、下記一般式（III）で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上からなる第2のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気中で焼成して被膜を形成することを特徴とするシリカ系有機被膜の製造方法によっても解決できる。

【0013】

## 【化 4】



(式中、 $R^1$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^3$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^5$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

## 【0014】

前記課題を解決するために、本発明のシリカ系有機被膜は、ポリオルガノシロキサンからなる被膜であって、濃度 0.5 質量% のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが 60 オングストローム/分以下であることを特徴とする。

## 【0015】

前記課題を解決するために、本発明の基材は、基板上に、耐熱温度が 600℃ 以上の第 1 の配線パターンが設けられており、該第 1 の配線パターンが本発明のシリカ系有機被膜で覆われていることを特徴とする。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

図 1 は、本発明に係る基材の一実施形態における主要部分の断面図であり、半導体デバイスの一部をなす多層構造を示している。本実施形態では、シリコンからなる基板 1 上に、多結晶シリコン（耐熱温度 600℃ 以上）からなる第 1 の配線パターン 2 が設けられ、該第 1 の配線パターン 2 上に、窒化ケイ素（SiN）からなる中間層 3 が形成され、その上に本発明に係るシリカ系有機被膜 5 が形成されている。中間層 3 は CVD 法によって形成されている。

本実施形態においては、基板 1、第 1 の配線パターン 2、および中間層 3 となる積層体が被処理物 1 5 である。

#### 【0017】

本実施形態において、基板 1 内には不純物拡散層 4 が形成されている。また、シリカ系有機被膜 5 上には P-T E O S 膜（テトラエチルオキシシランと酸素の反応を用いてプラズマ C V D 法により形成された S i O<sub>2</sub> 膜）7 が積層されており、この P-T E O S 膜 7 およびシリカ系有機被膜 5 を貫通して基板 1 の不純物拡散層 4 に達するコンタクトホール 8 が形成されている。そして、コンタクトホール 8 の内壁および P-T E O S 膜 7 の上面を覆うように T i N 膜 9 が形成されるとともに、コンタクトホール 8 内には導電性材料であるタングステンが充填されて W-プラグ 1 0 が形成されており、その上にアルミニウム（耐熱温度 4 0 0 ~ 5 0 0 °C）からなる第 2 の配線パターン 1 1 が形成されている。

#### 【0018】

シリカ系有機被膜 5 は以下のようにして形成することができる。

#### [塗布液の調製]

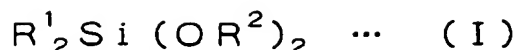
まず、下記塗布液（1）または塗布液（2）を調製する。

塗布液（1）：下記一般式（I）で表される化合物および下記一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液。

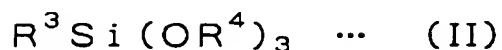
塗布液（2）：下記一般式（I）で表される化合物および一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 1 のアルコキシシラン化合物と、下記一般式（III）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上からなる第 2 のアルコキシシラン化合物とを併用し、これらのアルコキシシラン化合物を、有機溶媒中、酸触媒存在下で加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液。

#### 【0019】

## 【化 5】



(式中、 $R^1$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^3$ は炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^4$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)



(式中、 $R^5$ は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

## 【0 0 2 0】

塗布液の調製に使用するアルコキシシラン化合物の組成は、焼成工程後に得られるシリカ系有機被膜 5 中の炭素含有量が、6～18 原子量%、好ましくは 10～14 原子量%の範囲内となるように設定することが好ましい。

本明細書におけるシリカ系有機被膜中の炭素含有量の値は、下記数式 (1) により算出される値であり、原料組成によって決まる。

シリカ系有機被膜中の炭素含有量が少ないほどクラックが生じやすくなったり、フッ化水素酸によるエッチングレートが大きくなり、炭素含有量が多すぎると隣接する上下層との密着性が不足するおそれがある。炭素含有量を上記の範囲内に設定すれば、クラックが生じ難く、ボイドの発生無く微細な凹部を埋め込むことができるとともに、隣接する上下層との密着性およびドライエッチング時の加工性に優れ、 $O_2$  アッシング時のダメージが小さくなるので好ましい。

## 【0 0 2 1】

【数 1】

$$\frac{x R^1 \text{ と } y R^2 \text{ における炭素原子の合計}}{x(R^1_2 \text{ Si O}_{2/2}) + y(R^3 \text{ Si O}_{3/2}) + z(\text{Si O}_2)} \times 100$$

… (1)

数式 (1) において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は、それぞれ一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物の仕込み時のモル比に対応する。

なお、 $R^1_2 \text{ Si O}_{2/2}$  は一般式 (I) で表されるアルコキシシラン化合物から形成されるシロキサン単位である。

同様に  $R^3 \text{ Si O}_{3/2}$  は一般式 (II) で表されるアルコキシシラン化合物から、 $\text{Si O}_2$  は一般式 (III) で表されるアルコキシシラン化合物からそれぞれ形成されるシロキサン単位である。

【0 0 2 2】

塗布液 (1) を調製するには、まず、前記第 1 のアルコキシシラン化合物を有機溶剤に溶解させてアルコキシシラン化合物溶液を得る。

一般式 (I) で表される化合物の好ましい例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシランが挙げられる。より好ましいのはジアルキルジアルコキシシランである。

特に、 $R^1$  がメチル基である化合物は、安価で入手しやすく、形成される被膜の緻密性が高いのでより好ましい。

【0 0 2 3】

一般式 (II) で表される化合物の好ましい例としては、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルト

リプロボキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン；モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシランが挙げられる。より好ましいのはモノアルキルトリアルコキシシランである。

特に、 $R^3$  がメチル基である化合物は、安価で入手しやすく、形成される被膜の緻密性が高いのでより好ましい。

#### 【0024】

塗布液（1）を調製する際に、第1のアルコキシシラン化合物は、シリカ系有機被膜が形成可能な範囲で、特には、その被膜中の炭素含有量が6～18原子量%となる範囲で、1種または2種以上を適宜選択することができる。

中でも一般式（II）で表される化合物だけを用いると、後述の加水分解処理工程によりラダー型の反応生成物（加水分解縮合物）が得られ易く、このラダー型の反応生成物は緻密な膜を形成するためより好ましい。この場合、モノメチルトリエトキシシランのみを用いると、形成されるシリカ系有機被膜中の炭素含有量は次式より17.9原子量%となる。

$$C / [ (CH_3) SiO_3 / 2 ] \times 100$$

#### 【0025】

一方、塗布液（2）を調製するには、第1のアルコキシシラン化合物と前記第2のアルコキシシラン化合物とを混合した後、その混合物を加水分解する方法と、第1のアルコキシシラン化合物および前記第2のアルコキシシラン化合物をそれぞれ別個に加水分解した後に、両者を混合する方法とがある。本発明ではいずれの方法でもよいが、混合後に加水分解をする前者の方法が、製造工程が少なくて効率が良く、また得られるシリカ系有機被膜の均一性が高く好ましい。ここでは、混合後に加水分解を行う方法について説明する。

まず、前記第1のアルコキシシラン化合物と前記第2のアルコキシシラン化合物とを有機溶剤に溶解させてアルコキシシラン化合物溶液を得る。第1のアルコキシシラン化合物と第2のアルコキシシラン化合物は、これらを予め混合した混合物を有機溶剤に投入してもよく、別々に投入して有機溶剤中で混合してもよい。



一般式 (III) で表される化合物の好ましい例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシランが挙げられる。

このように一般式 (III) で表される化合物を併用すれば、シリカ系有機被膜中の炭素含有量を調整し易く、これによりクラックの防止、フッ化水素酸によるエッチングレートを効果的に小さくすることができる。この点では、塗布液 (1) よりも塗布液 (2) の方が好ましい。

塗布液 (2) の調製に用いるアルコキシシラン化合物として実用上好ましい組み合わせは、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、およびジメチルジエトキシシランから選ばれる 1 種または 2 種以上と、テトラメトキシシランおよび／またはテトラエトキシシランとの組み合わせである。

#### 【0026】

塗布液 (2) を調製する際に、前記第 1 のアルコキシシラン化合物の配合量に対して、前記第 2 のアルコキシシラン化合物の配合量が、多すぎても少なすぎてもシリカ系有機被膜中の炭素含有量が適切な範囲を超えてしまうので、第 1 のアルコキシシラン化合物と第 2 のアルコキシシラン化合物とのモル比 (第 1 のアルコキシシラン化合物 : 第 2 のアルコキシシラン化合物) は 1 : 2 ~ 4 : 1 の範囲内が好ましく、より好ましくは 1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲内である。

塗布液 (2) を調製する際に、一般式 (III) で表される化合物と、一般式 (I) で表される化合物との 2 種を用いるか、または一般式 (III) で表される化合物と、一般式 (I) で表される化合物と、一般式 (II) で表される化合物との 3 種を用いることが好ましい。

特に第 1 のアルコキシシラン化合物として一般式 (II) で表される化合物のみを用い、上記の範囲のモル比で第 2 のアルコキシシラン化合物 (一般式 (III) で表される化合物) と併用することが好ましい。

#### 【0027】

以下の説明は塗布液 (1) および (2) の両方に共通する。

有機溶剤としては、従来より一般的に使用されている有機溶剤が使用できる。具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール；メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネートのようなアルキルカルボン酸エステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような多価アルコール誘導体；酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノンのようなケトンなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、特に、一価アルコール、ケトン、グリコール系の多価アルコールおよび多価アルコール誘導体や、アルコキシカルボン酸エステルを用いると良好な塗布性が得られる。

有機溶剤の使用量は、塗布液の調製に用いられるアルコキシシラン化合物の1モルに対し、10～30モル倍量の割合で用いるのが好ましい。

#### 【0028】

アルコキシシラン化合物溶液に、前記アルコキシシラン化合物および前記有機溶剤の他に、任意成分として、例えば、塗布性を向上させる界面活性剤や、焼成時の脱水縮合を促進させる酸等を適宜含有させることができる。

#### 【0029】

次いで、得られたアルコキシシラン化合物溶液に酸触媒および水を加えて加水分解処理することにより、生成したシラノールの脱水縮合を経て、反応生成物を含む塗布液を得る。アルコキシシラン化合物溶液に、水および酸触媒を別個に添

加してもよく、添加する水の一部または全部と酸触媒とを混合してなる酸触媒水溶液を添加してもよい。

ここでの加水分解処理は、溶液中のアルコキシシラン化合物を完全に加水分解させてもよく、部分的に加水分解させてもよい。加水分解の程度、すなわち加水分解度は水の添加量により調整することができる。

水の添加量が少なすぎると加水分解度が低くなり、被膜形成時の脱ガスが多くなるので好ましくない。水の添加量が多すぎるとゲル化を起こしやすく保存安定性が悪くなるので好ましくない。したがって、アルコキシシラン化合物溶液に含まれるアルコキシシラン化合物の合計量の1モル当たり2～10倍モル、より好ましくは6～9倍モルの割合の水を加えるのが望ましい。

#### 【0030】

酸触媒としては、従来より一般的に使用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸が挙げられる。無機酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸等が挙げられる。

酸触媒の添加量は、添加後のアルコキシシラン化合物溶液における酸の濃度が、1～1000ppm、好ましくは、5～500ppmの範囲内となるように設定することが好ましい。

#### 【0031】

酸触媒および水は、アルコキシシラン化合物溶液を攪拌しながら徐々に添加することが好ましく、添加後、静置することによって加水分解反応が進む。加水分解反応は、通常5～100時間程度で所望の重量平均分子量に達し完了する。また、アルコキシシラン化合物溶液を80℃を超えない温度で加熱しながら、酸触媒水溶液を滴下して反応させれば、加水分解の反応時間を短縮させることができる。

前記アルコキシシラン化合物が酸触媒の存在下で加水分解されるとアルコキシ基がシラノール基に変化し、同時に該シラノール基が分子間で脱水縮合を起こし、その結果、ケイ素原子に有機基が結合したシロキサン結合が生成する。このようなシロキサン結合は被膜形成能を有する。アルコキシシラン化合物を、有機溶

媒中、酸触媒の存在下で加水分解処理して得られる反応生成物には、重合度が 2 ～ 2 0 程度のシロキサンオリゴマーが主に含まれる。アルコキシシラン化合物を加水分解処理して得られるシロキサンオリゴマーの重量平均分子量は 1 0 0 0 ～ 4 0 0 0 の範囲内であることが好ましく、より好ましい範囲は 1 5 0 0 ～ 3 0 0 0 である。該反応生成物の重量平均分子量が 1 0 0 0 ～ 4 0 0 0 の範囲内であれば、被膜の表面平坦性が良好であり、この範囲より大きいとゲル化しやすいし、小さいと被膜形成能に劣る。

## 【 0 0 3 2 】

このようにして得られる塗布液は、得ようとする被膜の膜厚を考慮して、有機溶剤で適宜希釈して用いることができる。希釈に用いる有機溶剤は、アルコキシシラン化合物溶液に用いる有機溶剤として前記に挙げたものを用いることができる。塗布液の固形分濃度は特に限定されないが、多すぎると塗布液の製造が困難となるし、少なすぎると所望の膜厚が得られないので、通常、 $\text{SiO}_2$  換算で 2 ～ 2 5 質量%程度の範囲内で、塗布面の表面形状、塗布方法、得ようとする塗膜の厚さ等に応じて適宜設定するのが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

## [シリカ系有機被膜の形成]

このようにして調製した塗布液を被処理物 1 5 上に塗布して塗膜を形成した後、該塗膜を焼成することにより、塗膜中でさらに脱水縮合反応が生じてポリオルガノシロキサンが形成され、シリカ系有機被膜 5 が得られる。

## 【 0 0 3 4 】

被処理物 1 5 上に塗布液を塗布する方法としては、例えば、スピンナー法、ロールコーター法、浸漬引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法など、既知の手法を適宜用いることができる。

## 【 0 0 3 5 】

被処理物 1 5 上に形成した塗膜を直ちに焼成することもできるが、焼成前に乾燥させて、塗膜中に含まれる有機溶剤の一部を除去した方が、塗膜表面の均一性が良くなるので好ましい。

乾燥温度は、塗膜中に含まれている有機溶剤の沸点以上の温度であればよいが、

、高すぎると表面が不均一になるので、220℃以下とすることが好ましい。

また、塗膜の乾燥は、50～100℃、好ましくは70～90℃で、30～90秒間、好ましくは50～70秒間加熱する第1の乾燥工程と、該第1の乾燥工程の後、130～170℃、好ましくは140～160℃で、30～90秒間、好ましくは50～70秒間加熱する第2の乾燥工程と、該第2の乾燥工程の後、190～220℃、好ましくは190～210℃で、30～90秒間、好ましくは50～70秒間加熱する第3の乾燥工程の3段階で行うことがより好ましい。このように3段階の乾燥工程を行うことにより、塗膜の表面の均一性をより向上させることができる。

#### 【0036】

塗膜の焼成は、酸素濃度が1000ppm以下、好ましくは100～1000ppm、より好ましくは100～500ppmの雰囲気中にて行う。焼成条件は、加熱により塗膜中の有機溶剤が除去され、さらに脱水縮合反応が促進されて、未反応物が無い状態のオルガノシロキサン被膜が得られるように設定するのが好ましい。

塗膜中には、ケイ素原子に結合している有機基が存在しており、この有機基は酸素濃度が1000ppmを超える雰囲気中で加熱されると600℃程度で分解してしまうが、酸素濃度を低減させた雰囲気中で加熱することにより、600℃を超える温度で焼成しても有機基の分解を抑えて被膜を形成することができる。また酸素濃度を低減させた状態で焼成することにより、驚くべきことに、空气中で焼成する場合に比べて焼成温度が同じでも、得られるシリカ系有機被膜5のフッ化水素酸に対する耐性が向上し、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスが小さく抑えられる。

#### 【0037】

焼成条件は、好ましくは、焼成後の被膜中の有機基含有比が0.01以上となる程度に、有機基を残存させることができるように設定することが好ましい。焼成後の被膜中の有機基含有比は、焼成温度、焼成時間、および雰囲気中の酸素濃度によって変化し得る。

焼成温度は、好ましくは600～750℃の範囲内で設定され、より好ましく

は 6 5 0 ~ 7 5 0 ℃、さらに好ましくは 6 8 0 ~ 7 2 0 ℃の範囲内で設定される。

焼成時間は、通常 1 0 ~ 6 0 分間の範囲内で好ましく設定され、より好ましくは 2 0 ~ 4 0 分間の範囲内で設定される。

焼成時の温度が高いほど、被膜の緻密性は高くなり、得られるシリカ系有機被膜 5 のフッ化水素酸に対する耐性がより向上するとともに、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスがより小さく抑えられる。ただし、焼成温度が 7 5 0 ℃を超えると、酸素濃度が 1 0 0 0 p p m 以下に低減された雰囲気中での焼成であっても有機基の分解が生じ易くなる。そして、被膜中の有機基が分解すると、所望の特性を備えたシリカ系有機被膜が得られないので、焼成温度の上限は 7 5 0 ℃付近である。

#### 【 0 0 3 8 】

焼成時の雰囲気酸素濃度を低減させる方法として、不活性ガスで大気を充分に置換する。不活性ガスとしては、例えば窒素ガスが好適である。また、塗膜の温度が有機基の分解温度に達する前に、雰囲気中の酸素濃度が低減されていることが必要であるので、有機基が分解しない温度帯で不活性ガスによる雰囲気置換を行った後、焼成温度まで昇温することが好ましい。

焼成時雰囲気酸素濃度が低いほど、焼成時に分解される有機基の量が低減する。該酸素濃度は 0 p p m でもよいが、そのレベルを達成するには経済的には好ましくない。

#### 【 0 0 3 9 】

このようにして被処理物 1 5 上にシリカ系有機被膜 5 を形成した後、周知の手法により、P - T E O S 膜 7 の形成、コンタクトホール 8 の形成、コンタクトホール 8 内の洗浄、T i N 膜 9 の形成、W - プラグ 1 0 の形成、および第 2 の配線パターン 1 1 の形成を順に行うことにより、図 1 に示すような構造を有する基材が得られる。

コンタクトホール 9 内の洗浄には、一般に、濃度 0 . 1 ~ 0 . 5 質量%程度のフッ化水素酸が用いられる。

#### 【 0 0 4 0 】

### 〔シリカ系有機被膜〕

このように、特定の酸素濃度条件下で、有機基の分解を抑えつつ焼成することにより、ポリオルガノシロキサンからなるシリカ系有機被膜 5 が得られる。該シリカ系有機被膜 5 中における有機基含有比は 0.01 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.02 以上である。

図 2 は、シリカ系有機被膜 5 の赤外線吸収スペクトルの例を示したものである。

本明細書におけるシリカ系有機被膜の有機基含有比とは、この図に示すように、シリカ系有機被膜について赤外線吸収スペクトルを測定して得られたスペクトルにおける、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  に対応するピーク面積（この図の例ではピーク  $P_1$  の面積  $A$ ）に対する、 $\text{SiR}^1$  のピーク面積および  $\text{SiR}^3$  のピーク面積の合計（この図の例では、 $\text{CH}_3$  に対応するピーク  $P_2$  の面積  $B$ ）の比（ $B/A$ ）を算出して得られる値をいう。例えば  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  に対応するピークは  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近で得られ、 $\text{SiCH}_3$  に対応するピークは  $1250\text{ cm}^{-1}$  付近で得られる。

### 【0041】

シリカ系有機被膜 5 中の有機基含有比は、塗布液の調製に用いるアルコキシシラン化合物の組成によって変わるほか、焼成条件、すなわち焼成時に分解される有機基の量によっても変化するので、原料組成および焼成条件によって制御可能である。

シリカ系有機被膜 5 の有機基含有比が 0.01 未満であると、サイドエッチングの防止効果が不十分となるほか、加熱焼成時のクラック発生など無機 SOG 被膜と同様の問題が生じやすくなる。シリカ系有機被膜 5 の有機基含有比の値が大きいほど、被膜表面の疎水性が高くなってフッ化水素酸に対する耐性が高くなる、被膜の表面平坦性が良くなる、焼成によって塗膜から被膜へ転化する際の膜の収縮率が小さくなり成膜時のストレスが小さくなる等の利点を得られるので好ましい。シリカ系有機被膜 5 の有機基含有比は焼成温度が高いほど小さくなる傾向があり、シリカ系有機被膜 5 の有機基含有比の上限値は、例えば  $700^\circ\text{C}$  で 0.038 程度、 $600^\circ\text{C}$  で 0.041 程度である。

## 【 0 0 4 2 】

また、本実施形態のシリカ系有機被膜 5 は、フッ化水素酸に対する優れた耐性を有しており、コンタクトホール 9 内をフッ素含有溶液で洗浄する際の、サイドエッチングの発生が防止される。

従来の有機 SOG 被膜の製法、すなわち空气中で焼成する製法では、0.5 質量%の濃度のフッ化水素酸によるウェットエッチングにおけるエッチングレートが 100 オングストローム/分より大きい被膜しか得られなかったが、本発明によれば該エッチングレートが 60 オングストローム/分 (6 nm/分) 以下のシリカ系有機被膜 5 を得ることが可能である。該エッチングレートが 60 オングストローム/分以下であればサイドエッチングを有効に防止することができる。シリカ系有機被膜 5 の前記エッチングレートは、好ましくは 10 ~ 50 オングストローム/分以下である。

## 【 0 0 4 3 】

ここで、本発明における 0.5 質量%の濃度のフッ化水素酸によるウェットエッチングは 25℃で行うものとする。また該ウェットエッチングにおけるエッチングレートは、シリカ系有機被膜の被膜表面と、該被膜の基板付近とで大きく変化する傾向があるので、本発明においては、コンタクトホール内のサイドエッチングに最も近い条件とするために、被膜内部のエッチングレートを採用する。

例えば、次のようにしてエッチングレートを算出する。すなわち、まず膜厚 4000 オングストロームの被膜を設け、これを上記濃度のフッ化水素酸に浸漬し、被膜内部 3000 ~ 1500 オングストローム間でエッチングレートを測定する。エッチングレートの計算式 (単位: オングストローム/分) は

$(X1 - X2) / \text{エッチング時間 (分)}$  であり、

式中、X1 は 3000 ~ 1500 オングストローム間の初期膜厚、X2 は 3000 ~ 1500 オングストローム間のエッチング終了時の膜厚である。ただし  $X1 > X2$  である。

## 【 0 0 4 4 】

シリカ系有機被膜 5 中の有機基含有比が高いほど、被膜表面の疎水性が高くなるため前記エッチングレートは小さくなり、焼成温度が高いほど被膜の緻密性が



向上するため前記エッチングレートは小さくなる。前述したように焼成温度が高いほどシリカ系有機被膜 5 の有機基含有比は小さくなる傾向にあるが、耐フッ化水素酸に対する耐性に関しては、被膜中の有機基含有比よりも焼成温度の方が影響が大きい。したがって、前記エッチングレートの下限值は、例えば焼成温度が 7 0 0 °C で 1 5 オングストローム／分程度、6 0 0 °C で 4 0 オングストローム／分程度である。このことから、焼成温度は 7 0 0 °C 付近（6 8 0 °C ～ 7 2 0 °C）がより好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

また、本実施形態のシリカ系有機被膜 5 は、酸素濃度が 1 0 0 0 p p m 以下に低減された状態であれば 7 5 0 °C 程度の高温に曝されても有機基の分解が抑えられて、膜特性の劣化が抑えられるので、加熱温度が 7 5 0 °C までの高温プロセスに用いることができる。

## 【 0 0 4 6 】

本実施形態のシリカ系有機被膜 5 の製造方法によれば、被処理物 1 5 上に塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜を焼成して被膜とするので、被処理物 1 5 の塗布面に微細な凹凸があっても、それらの間を容易に、隙間無く埋め込むことができるのと同時に、塗膜の表面の平坦性にも優れている。

したがって、本実施形態の製造方法によれば、例えば、中間層に覆われた状態での隣り合う配線パターン間の距離（図 1 中、符号 D で示す）が 0 . 2 5  $\mu$  m 程度に微細化された配線パターンであっても、配線間の微小なスペースを良好な被膜でボイド無く埋め込むことができ、埋め込み性および表面平坦性に優れたシリカ系有機被膜 5 が得られる。

また、本実施形態の製造方法によれば、焼成による有機基の分解が抑えられるので、高温プロセスであっても、従来の有機 S O G 被膜と同程度の有機基を含有し、さらに緻密性が高いシリカ系有機被膜が形成されるので、従来の有機 S O G 被膜に比べて優れた耐フッ化水素酸性および脱ガス特性を有するシリカ系有機被膜 5 が得られる。

したがって、従来の有機 S O G 被膜が適用されていなかった高温プロセスにおいても本実施形態のシリカ系有機被膜 5 を好適に用いることができ、従来の無機

SOG被膜では解決するのが難しかった、サイドエッチングによる配線間の短絡を防止できるので、配線間隔の狭小化にも対応できる。

## 【0047】

なお、基材の構成は図1に示したものに限定されない。

基板1としては、シリカ系有機被膜5を形成するための焼成温度に耐えうる耐熱性を有するものであればよく、シリコン基板等の半導体基板、金属基板、セラミック基板などを用いることができる。

## 【0048】

第1の配線パターン2を構成する材料は、シリカ系有機被膜5を形成するための焼成温度に耐えうる耐熱性を有するものであればよく、耐熱温度が600℃以上の材料が好ましく用いられる。具体例としては、多結晶シリコン等が挙げられる。

本発明のシリカ系有機被膜は、特に、基板1上に形成される第1の配線パターン2における配線間距離Dが0.25μm以下、より好ましくは0.05~0.25μmの範囲内である基板上に好適に用いることができる。なお、本明細書において、配線パターンにおける配線間距離は、シリカ系有機被膜を形成する直前の状態、図1の例では中間層で覆われた状態での距離とする。

## 【0049】

本発明において、基板1および第1の配線パターン2以外の層は任意に設けることができるが、特に、第1の配線パターン2上にCVD法により中間層3が設けられる場合、中間層3の表面が平坦にならないので、中間層3よりも上層に設ける平坦化膜または層間絶縁膜としてシリカ系有機被膜5が好ましく適用される。

中間層3を構成する材料は、シリカ系有機被膜5を形成するための焼成温度に耐えうる耐熱性を有するものであればよく、耐熱温度が600℃以上の材料が好ましく用いられる。具体例としては窒化ケイ素等が挙げられる。

## 【0050】

コンタクトホール8内の構成は限定されず、図1に示すようにコンタクトホール8内に導電性材料を充填すればよい。

コンタクトホール 8 内に充填される導電性材料としては、タングステン等を用いることができる。

#### 【0051】

また、シリカ系有機被膜 5 は埋め込み性および表面平坦性に優れているので、第 1 の配線パターン 2 よりも上層に第 2 の配線パターン 1 1 を設ける基材において、第 1 の配線パターン 2 と第 2 の配線パターン 1 1 との間にシリカ系有機被膜 5 を設けることが好適であり、これによって第 1 の配線パターン 2 による凹凸が隙間無く埋められて、平坦になった面上に第 2 の配線パターン 1 1 を形成することができるので、第 2 の配線パターン 1 1 における断線が防止される。

第 2 の配線パターン 1 1 を構成する材料は、耐熱温度が 4 0 0 ~ 5 0 0 °C であればよく、特に限定されない。一般的に第 2 の配線パターン 1 1 よりも上層は低温プロセスにより形成され、第 2 の配線パターン 1 1 としては例えば、アルミニウム等の金属材料が好適に用いられる。

#### 【0052】

なお、本発明のシリカ系有機被膜は、図 1 に示す例のように、基板上に形成された微細な配線パターンを覆う平坦化膜として特に好適であるが、平坦化膜に限らず、層間絶縁膜やパッシベーション膜を形成するのにも好適に用いることができる。

#### 【0053】

##### 【実施例】

##### (例 1)

モノメチルトリメトキシシラン 9 0 . 6 7 g ( 0 . 6 7 モル) と、テトラメトキシシラン 5 0 . 6 7 g ( 0 . 3 3 モル) を、アセトン 4 6 . 2 2 g とイソプロピルアルコール 9 2 . 4 3 g との混合物からなる有機溶剤に溶解させてアルコキシシラン化合物溶液を得た。これに純水 1 2 0 . 0 g ( 6 . 7 モル) と硝酸 5 0 . 0 マイクロリットルを加えて攪拌した後、室温にて 4 日間静置することにより熟成させて塗布液を得た。該塗布液中の固形分としてオルガノシロキサンオリゴマーが生成しており、該オルガノシロキサンオリゴマーの重量平均分子量は 1 5 0 0 であった。また該塗布液の  $\text{SiO}_2$  換算の固形分濃度は 1 5 質量% であった

得られた塗布液を、膜厚調製のため適当な濃度に希釈した後、図 1 に示す構成の被処理物 1 5 上に、スピンナー法により塗布して、塗膜を形成した。被処理物 1 5 を構成する基板 1 はシリコン基板であり、多結晶シリコンからなる第 1 の配線パターン 2 の配線間距離 D は  $0.20\ \mu\text{m}$  であった。塗布時の条件は回転数  $2500\ \text{rpm}$ 、塗膜の厚さはベアウェハー上で  $4400\ \text{\AA}$  とした。

次いで、形成した塗膜を  $80^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させた後、 $150^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させ、さらに  $200^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させた。

続いて、被処理物 1 5 上の塗膜を焼成するために、まず加熱炉内に窒素ガスを  $5\ \text{リットル/分}$  の流量で供給して雰囲気置換を行った。加熱炉内の酸素濃度が  $1000\ \text{ppm}$  となったところで、前記塗膜付被処理物 1 5 を加熱炉内に入れて  $700^\circ\text{C}$  に昇温し、窒素ガスを供給しながら、 $700^\circ\text{C}$  で 30 分間焼成することによりシリカ系有機被膜 5 を形成した。

#### 【0054】

このようにして形成されたシリカ系有機被膜 5 によって、中間層 (SiN 膜) 3 における配線間距離 D が  $0.20\ \mu\text{m}$  の凹凸はボイド無く埋められており、シリカ系有機被膜 5 にクラック等は発生しておらず、表面は平坦であった。また、配線間距離 D が  $0.05\ \mu\text{m}$  の場合も、ボイド、クラックはなく表面は平坦であった。

得られたシリカ系有機被膜 5 中の炭素含有量は下記数式 (2) で算出され、その値は  $12.4\ \text{原子量}\%$  である。

$$\left[ 2C / \{ 2(\text{CH}_3\text{SiO}_3/2) + \text{SiO}_2 \} \right] \times 100 \quad \cdots (2)$$

#### 【0055】

図 2 は、焼成後に得られたシリカ系有機被膜 5 についての赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

この赤外線吸収スペクトルより、本実施例で得られたシリカ系有機被膜 5 の有機基含有比を算出したところ  $0.032$  であった。

#### 【0056】

また、ペアウェハーに上記と同様にして、シリカ系有機被膜を膜厚 4 0 0 0 オングストロームで設け、濃度が 0. 5 質量% のフッ化水素酸に 1 5 0 分間浸漬させて 2 5℃ にてウェットエッチングを行った。そのときの膜厚 3 4 0 0 ~ 1 2 0 0 オングストローム間のエッチングレートは 5 3 オングストローム/分であった。

さらに、得られたシリカ系有機被膜 5 に、基板 1 にまで達するコンタクトホールを形成し、該コンタクトホール内を濃度が 0. 5 質量% のフッ化水素酸で満たした。1 0 分経過後にコンタクトホールの断面を観察したところ、コンタクトホールの底部でもサイドエッチングは生じていなかった。

【0 0 5 7】

(例 2)

実施例 1 において、モノメチルトリメトキシシランの量を 1 0 2. 1 5 g ( 0. 7 5 モル) に、テトラメトキシシランの量を 3 8. 0 5 g ( 0. 2 5 モル) に、アセトンを 4 7. 6 0 g に、イソプロピルアルコールを 9 5. 2 0 g に、さらに水を 1 1 7. 0 g ( 6. 5 モル) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして重量平均分子量 1 6 0 0 のオルガノシロキサンを  $\text{SiO}_2$  換算で 1 5 質量% 含む塗布液を得た。

次いで、膜厚を 4 2 0 0 オングストロームに変えた以外は、実施例 1 と同様にして、評価したところ、中間層 (  $\text{SiN}$  膜) 3 における配線間距離 0. 2 0  $\mu\text{m}$  の凹凸はボイドなく埋められており、シリカ系有機被膜 5 にクラック等は発生しておらず、表面は平坦であった。また、配線間距離が 0. 0 5  $\mu\text{m}$  の場合もボイド、クラックはなく表面は平坦であった。

得られたシリカ系有機被膜 5 の炭素含有量は下記数式 ( 3 ) で算出され、その値は 1 3. 8 原子量% である。

$$[ 3 \text{C} / \{ 3 (\text{CH}_3 \text{SiO}_3 / 2) + \text{SiO}_2 \} ] \times 100 \quad \cdots (3)$$

また、焼成後に得られたシリカ系有機被膜 5 についての赤外吸収スペクトル ( 図示しない) から、有機基含有比を算出したところ、0. 0 3 8 であった。

また、実施例 1 と同様にして、0. 5 質量% のフッ化水素酸に 2 1 0 分間浸漬させて 2 5℃ にてウェットエッチングを行った。そのときの 3 5 0 0 ~ 1 1 0 0

オングストローム間のエッチングレートは40オングストロームであった。

さらに実施例1と同様にコンタクトホール内のサイドエッチングを観察したところ、サイドエッチングは生じていなかった。

【0058】

(例3)

実施例1において、焼成温度を400℃に変えた以外は、実施例1と同様におこなったところ、シリカ系有機被膜が形成されていた。

また、焼成後に得られたシリカ系有機被膜についての赤外吸収スペクトル(図示しない)から、有機基含有比を算出したところ、0.02であった。

また、実施例1と同様にして、0.5質量%のフッ化水素酸に対するエッチングレートを求めたところ、110オングストロームであった。

【0059】

(例4)

実施例1において、塗布液をハイドロジェンシルセスキオキサン(HSQ)からなる無機SOGに変え、焼成条件を大気中800℃で30分間に変えた以外は、実施例1と同様にして、評価したところ、中間層(SiN膜)3における配線間距離0.20μmの凹凸はボイドがなく、クラックもなく平坦化されていた。

また、実施例1と同様にして、0.5質量%のフッ化水素酸に対するエッチングレートを求めたところ、70オングストローム/分であった。

さらに実施例1において、同様にコンタクトホール内のサイドエッチングを観察したところ、サイドエッチングが生じていた。

【0060】

(例5)

実施例1において、焼成条件を、窒素ガスを供給せず大気中(酸素濃度1000ppm超)に変えた以外は、実施例1と同様におこなったところ、焼成時に有機基が分解しシリカ系有機膜は形成されなかった。

従って、焼成後に得られた被膜についての赤外吸収スペクトル(図示しない)から、有機基含有比を算出したところ、0であった。

また、実施例1と同様にして、評価したところ、中間層(SiN膜)3におけ

る配線間距離 0. 2 0  $\mu$  m の凹凸はボイドは発生しないが、クラックが発生していた。

また、実施例 1 と同様にして、0. 5 質量% のフッ化水素酸に対するエッチングレート求めたところ、1 5 0 オングストローム/分であった。

さらに実施例 1 と同様にコンタクトホール内のサイドエッチングを観察したところ、サイドエッチングが生じていた。

#### 【0 0 6 1】

(昇温脱離分光分析試験)

例 1 および例 3 において、焼成後に得られたシリカ系有機被膜 5 を昇温脱離分光法 (TDS) により分析した。その結果を図 3, 4 に示す。図 3 は例 1 で得られた被膜、図 4 は例 3 で得られた被膜についての結果である。

図 3, 4 において、a は  $\text{CH}_3$ 、b は  $\text{H}_2\text{O}$ 、c は  $\text{C}_2\text{H}_4$  または  $\text{CO}$ 、および d は  $\text{CO}_2$  のそれぞれのガスに対応するグラフである。

これらのグラフの結果より、例 1 で得られた被膜は例 3 で得られた被膜に比べて、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスが少ないことが認められた。特に例 1 で得られた被膜は、7 0 0  $^{\circ}\text{C}$  程度までは脱ガスがほとんど生じず、7 0 0 ~ 8 0 0  $^{\circ}\text{C}$  でも脱ガスは少なかった。

#### 【0 0 6 2】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のシリカ系有機被膜の製造方法によれば、高温プロセスに適用可能なシリカ系有機被膜を得ることができる。また、シリカ系有機被膜は埋め込み性および表面平坦性に優れ、脱ガスも低減させることができる。さらに、フッ化水素酸に対する耐性を向上させてサイドエッチングの発生防止を達成することも可能である。

本発明のシリカ系有機被膜は、基板上に形成された微細な配線パターンを覆う平坦化膜として特に好適であり、低温プロセス、および従来の有機 SOG 被膜が適用されなかった高温プロセスに適用可能である。したがって、本発明によれば、基板上に、耐熱温度 6 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上の第 1 の配線パターンが設けられ、該第 1 の配線パターンが本発明のシリカ系有機被膜で覆われた基材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る基材の一実施形態における主要部分の断面図である。

【図 2】 本発明に係るシリカ系有機被膜の赤外線吸収スペクトルの例を示すグラフである。

【図 3】 例 1 で得られたシリカ系有機被膜を昇温脱離分光法により分析した結果を示すグラフである。

【図 4】 例 3 で得られたシリカ系有機被膜を昇温脱離分光法により分析した結果を示すグラフである。

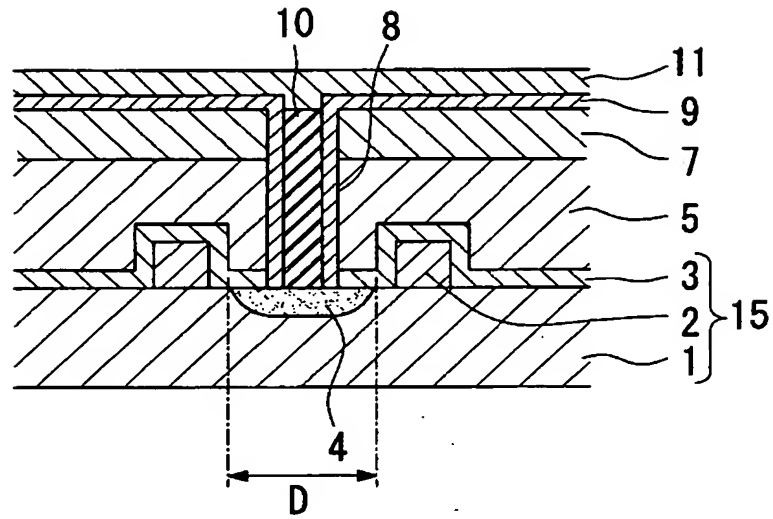
【符号の説明】

1 …基板、2 …第 1 の配線パターン、3 …中間層、5 …シリカ系有機被膜、  
8 …コンタクトホール、10 …W-プラグ（導電性材料）、  
11 …第 2 の配線パターン。

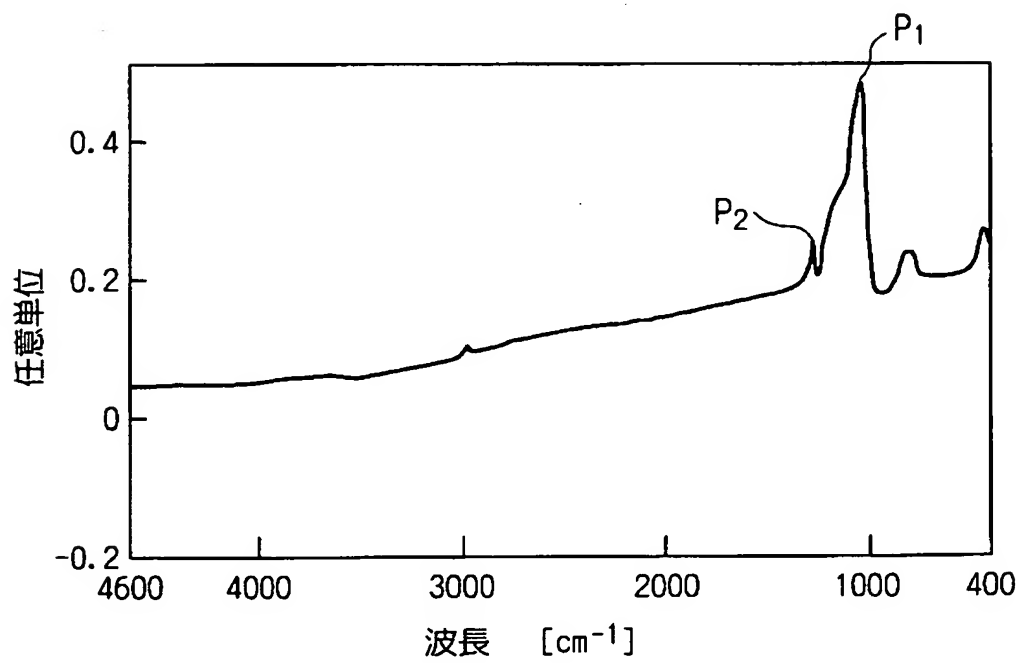


【書類名】 図面

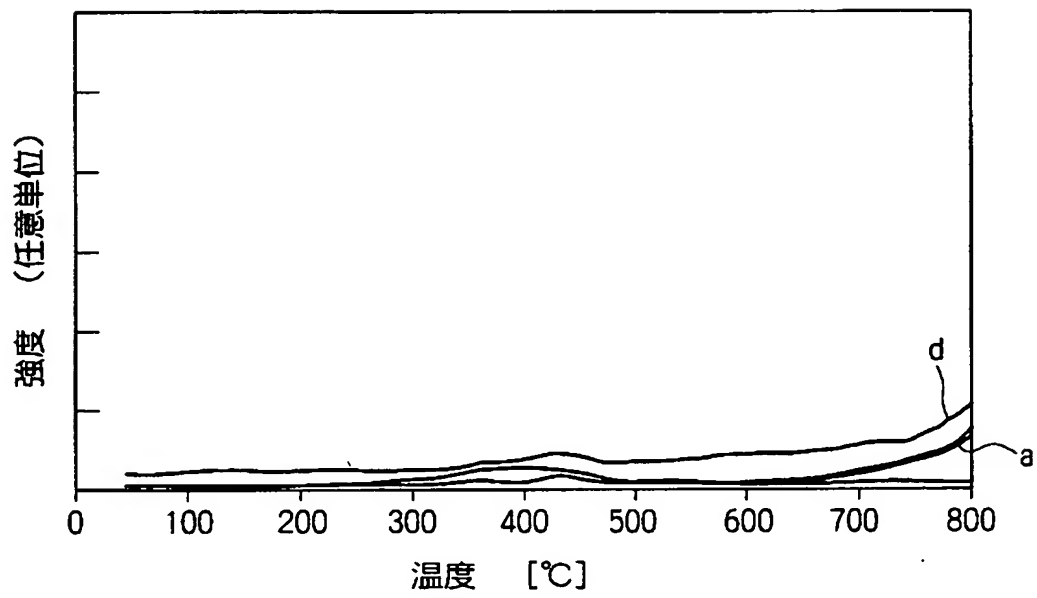
【図 1】



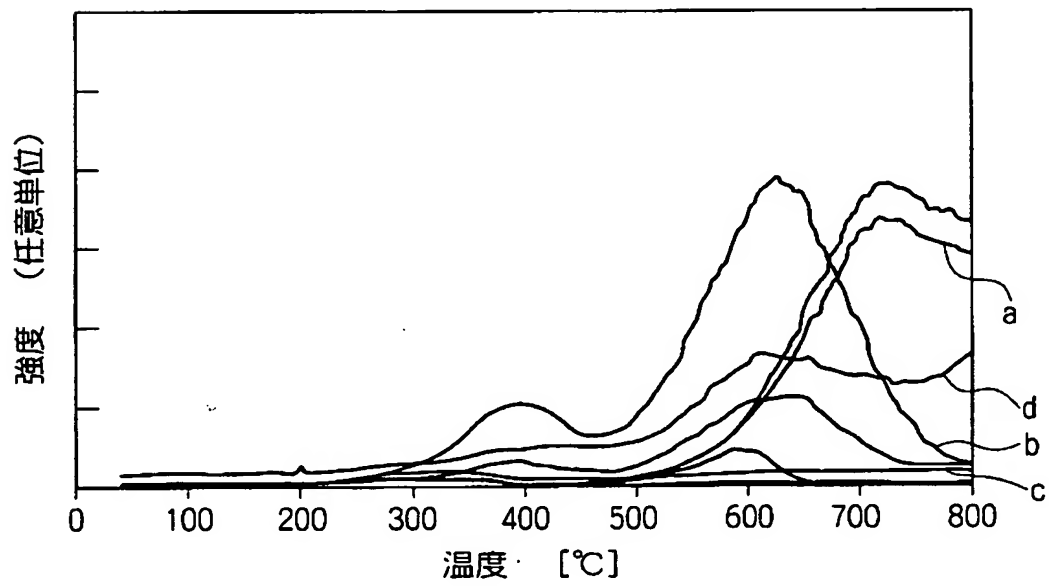
【図 2】



【図 3】



【図 4】



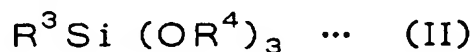
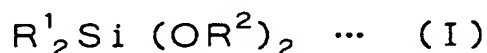
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温プロセスに適用可能であり、配線間の微小なスペースを隙間無く埋め込むことができ、サイドエッチングの発生を防止することができるとともに、雰囲気温度の上昇に伴う脱ガスが少ない被膜を提供する。

【解決手段】 下記一般式（I）で表される化合物および一般式（II）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上からなる第１のアルコキシシラン化合物を、加水分解処理して得られる反応生成物を含む塗布液を、被処理物上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を酸素濃度１０００ｐｐｍ以下の雰囲気中で焼成してシリカ系有機被膜を形成する。または該第１のアルコキシシラン化合物と、下記一般式（III）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上からなる第２のアルコキシシラン化合物とを併用してもよい。

【化１】



（式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は素数１～４のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は炭素数１～４のアルキル基を示す。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-204625
受付番号	50201027202
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成14年 7月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名 東京応化工業株式会社